

マルエージングステンレス鋼の材料学的研究

著者	江波戸 和男
号	77
発行年	1968
URL	http://hdl.handle.net/10097/11026

氏 名 (本 籍)	江 波 戸 和 男 (千 葉 県)
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 第 7 7 号
学 位 授 与 年 月 日	昭 和 4 4 年 3 月 5 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
最 終 学 歴	昭 和 3 1 年 3 月 東 北 大 学 工 学 部 金 属 工 学 科 卒 業
学 位 論 文 題 目	マ ル エ ー ジ ン グ ス テ ン レ ス 鋼 の 材 料 学 的 研 究

(主査)

審 査 委 員	教 授 金 子 秀 夫 教 授 今 井 勇 之 進
	教 授 須 藤 一

論 文 内 容 要 旨

析出硬化型の鋼は特にステンレス鋼の分野で過去20年間に亘って改良発展し、高力鋼の一翼を担い、主に航空機工業、化学工業の他多くの工業分野の進歩に貢献してきている。しかし近時開発の進歩が鈍った感があり、近代産業の急速な発展に伴う高品質、高性能の鋼の要求を満たし得なくなっている。現在実用に供されている数多い析出硬化型ステンレス鋼のうちマルテンサイト系の鋼で特に高い強度水準が得られているが、さらにこの強度水準を上げようとすると2つの制約を受ける。その1つはマルテンサイト変態温度の制御であり、他の1つは高温でのδフェライト生成に関する問題である。両者とも成分的な均り合いにより解決できると考えられるが、他方各成分元素は析出硬化に直接あるいは間接的に関与するので複雑な挙動を示すものと考えられる。

1959年から1960年にかけて開発されたマルエーシング鋼は極低炭素Fe-Niマルテンサイト基質で金属間化合物を析出させ高い強度と靱性が得られる優れた超高張力鋼である。この鋼は上述2つの制約条件を避けており、かつ新しい観点で極低炭素マルテンサイトを利用するとともに有効な合金元素の配合により強靱な性質が得られているがステンレス鋼としての耐食性を具備していない。

このような背景の下で新しい観点に立って析出硬化型ステンレス鋼を見直す必要を痛感するとともに、これによって現状のステンレス鋼の強度水準を飛躍的に増大させるに役立つと考え、本研究を行なった。すなわち極低炭素マルテンサイト基質で時効硬化を起させる鋼について、含Cr鋼を基本とし、これに対する各種元素の役割を耐食性を加味しながら金相学的ならびに材料強度学的観点から検討し、併せて新しい超高張力ステンレス鋼の開発を試みるとともにその工業的規模での実用化を最終目的として本研究を行なった。

したがって本研究においてはまずマルエーシングステンレス鋼の基本組成を検討した。ここでは従来の析出硬化型ステンレス鋼で取扱われてきたFe-Cr-Ni系に対してFe-Cr-Ni-C系およびFe-Cr-Mn-C系を検討した。この含C系の追究はCがマルテンサイト変換温度に対して影響が少なく制御し易いこと、および高温でのδフェライト生成を抑制する能力を有することに着眼したもので上述2つの制約を取除くに有利に作用すると期待したことによる。またMnは金相学的にNiと同様の挙動を示すと見做されたので検討の対象とした。この2系列の4元素についてNi, C およびMnが組織領域、耐食性ならびに機械的性質におよぼす影響を研究し、最適基本組成の検討を行なった。その結果Fe-12%Cr-Mn-C系では広い組成範囲で耐食性を有するマルテンサイト組織が得られ、一部極く僅ではあるが時効硬化能を有することが知られた。しかしC, Mnを含有するマルテンサイトは脆く、実用的にマルエーシングステンレス鋼の基本組織としては発展が望めないことを知った。これに反してFe-12%Cr-Ni-C系では上述系と同様耐食性を有するマルテンサイト組織が広い組成範囲で得られるとともに、このマルテンサイトは強度が小さく靱性を有することおよび僅かではあるが時効硬化性を有することが知られた。特に12%Cr-4%Ni-12%C鋼は第3元素の添加に対して組成拘り合いに余裕があり、マルエーシングステンレス鋼の基本組成として最も優れたものであると判断されたのでこれを以下の研究の出発点とした。なおこの研究によってNi, C, Mn各元素の組織、耐食性ならびに機械的性質におよぼす影響を明らかにすることができた。この詳細を本論文の第2章で述べる。

この結果を引き継いで上述基本組成に対して析出硬化を意図した第3元素を添加し、各添加元素の時効硬化特性ならびに時効による強化傾向を検討した。添加第3元素としてはFe-M2元素でFeに対して溶解度変化のあるCu, Zr, Nb, Si, P, Ti, Mo, W, Be, Al, Vを単独および複合添加した。研究の結果Pは化合物を生成し、Beは強力なδフェライト生成元素とし

て作用し、上述低炭素 12%Cr-4%Ni-12%Co マルテンサイト鋼にほとんど固溶させることができないが、その他の元素は多量固溶し、かついずれも 500℃ 前後で時効硬化を生ずることが確認された。この時効硬化は特に Cu, Ti, Mo・Be, Al で顕著であり硬化量は添加量の増加につれて増大する。またこれら元素の複合添加は単独添加による効果を加算したものあるいはそれ以下であって第3元素間の相乗効果は認められなかった。時効後の機械的性質ならびに組織の均り合いの検討も含めて、Cu, Mo, Ti, Al がマルエージングステンレス鋼の第3元素として有効であると判断した。中でも Cu は最適時効温度が低く、また組織的に δ フェライトを生成せずオーステナイトを安定にする点で他元素に比し特異である。

Ti, Mo, Al は多くの共通点を有するが δ フェライト生成に対しては Mo が最も鈍であるとともに時効強化後の靱性が優れていることが知られた。この研究内容を第3章で述べる。

上述結果をもとにして以下第4章および第5章では Cu および Mo 添加の効果を広い組成範囲の合金について検討した。すなわちオーステナイト安定化元素でありかつ時効硬化現象を示す Cu を 12%Cr-Ni (0~4%) - Co (0~8%) 系鋼に 5% まで添加し組織、耐食性、機械的性質および時効硬化能を調べた。その結果 Cu の固溶硬化作用は小さく、約 5% までは熱間加工性を損うことなく固溶し、耐食性を改善することが知られ、また時効処理により Cu 量にほぼ比例して硬度および強度が増大することが明らかとなった。しかもこの Cu の硬化能は Co の約 7 倍であってマルエージング硬化の観点からは Co と Cu を Fe-Cr-Ni 系マルテンサイト鋼に複合添加するのは根拠がなく、別のフェライト生成元素と共存する場合以外には、Cu 添加の基質は Fe-Cr-Ni 系が適していると判断された。また Cu を含有する Fe-12%Cr-Ni-Co 系では時効処理後既存の代表的析出硬化型ステンレス鋼 17-4 PH 以上の品質を期待できないことが知られ、この系での発展は望めなかった。

次に第3元素としての Mo の挙動を詳細に調べた。すなわち時効硬化元素でありかつフェライト生成元素である Mo を Fe-Cr (0~12%) - Ni (0~8%) - Co (0~12%) の種々の組成を有するマルテンサイト鋼に 12% まで添加し、Cu の場合と同様に組織、耐食性と時効挙動ならびに強度の関連を検討した。研究の結果 Mo の高温での δ フェライト生成能が非常に大きいことが知られるとともに Ni, Co はこの生成フェライトを減少させることを明らかにした。Mo はこの系で熱間加工性の面から最大 10% までしか実用できないと判断された。Mo を含有する Fe-Cr-Ni-Co 系マルテンサイト鋼の時効硬化は非常に大きく硬度増加量は Mo 量に依存するとともに Co との共存で相乗効果が認められ Co + Mo の優位性がある。時効後の強度および靱性を合せ考えると上述 Fe-Cr-Ni-Co-Mo 系で優れた機械的性質の得られる組成はかなり限定される。最も優れたものとしては強度 200 Kg/mm^2 が得られた。この研究により超高張力ステンレス鋼が

得られるとともに各成分元素 Cr, Ni, Cu, Mo の役割を明らかにした。研究の詳細を第5章で述べる。

第6章においては上記 200Kg/mm^2 級ステンレス鋼の機械的性質におよぼす微量元素 C, N, P, S, B, Zr の影響を検討し、マルテンサイト強度および時効後の強度、靱性の兼ね合いから C : 0.03 % 以下, N : 0.015 % 以下, P : 0.010 % 以下, S : 0.010 % 以下で最良の性質が得られることを明らかにした。

以上の合金元素の効果を主にした研究から転じて第7章以後では 200Kg/mm^2 級 マルエー ジングステンレス 鋼の強度におよぼす熱処理、加工および加工熱処理の影響を検討するとともにマルエー ジング機構に対する考察を行なった。すなわち第7章では本研究で見出した 200Kg/mm^2 級マルエー ジングステンレス鋼の最適熱処理条件の設定を行なうとともに N1 マルエー ジング鋼との熱処理特性の比較を行ないマルエー ジングステンレス鋼の特徴を明らかにした。冷間加工は時効現象を促進し、加工度が大きい場合にこの効果は顕著となる。温間加工によっても強化され、加工と熱処理の組合せによって熱処理のみにより得られる強度よりも大きい値が得られるが強度と靱性との組合せて考えると加工熱処理が特に有利とは判断できない。

次に上述時効強化の機構を基質の挙動と析出相の挙動の両面から検討した。

その結果時効硬化を起させるためには基質はマルテンサイト組織であることが必要条件であることが明らかになった。またこのマルテンサイトの加熱は 500°C 以上では析出硬化の他に基質のオーステナイトへの変態をもたらし、これが析出硬化と兼ね合って時効による硬度変化をもたしていることが知られた。

時効による析出硬化に寄与する析出相は χ 相と Fe_2Mo 型の LaVes 相であり、両者の微細分散析出が 200Kg/mm^2 級の強度と優れた靱性をもたしていることを明らかにした。また析出相の構成元素以外の本合金構成元素 C および Ni は直接析出物として硬化に寄与するのではなく析出物の基質に対する溶解度変化あるいは析出相の一部固溶により間接的に強化に寄与していると考察した。

最後に本研究で得られたマルエー ジングステンレス鋼を工業的規模で製造し、製造上の問題点を明らかにするとともに製品の形状による品質の違いを追究し製作用業標準を確立した。その結果製造上問題なく鍛造品、厚板、薄板、線の製造が安定かつ容易に行なえ、各種用途に適する材料の供給が可能となった。次で得られた材料の低温、高温での強度特性、耐疲労性、耐食性、耐候性など一般的な諸特性を調査し、工業材料としての実用可能な範囲を明らかにした。さらに本マルエー ジングステンレス鋼の特性を最も有効に利用した使用対象としてロケットモーターケースの制作を検討し、特に加工性、溶接性などの施工面での問題がないことを確認し、その制作に成

功し、工業的成果を上げることができた。このことは国産材料による国産ロケットとしてわが国の技術水準の向上に役立つと考えられる。以上の研究内容を本論文の第9章で詳述する。

なお本研究は1961年より開始し、その一部を1963年春に発表した。当時は18%Niマルエージング鋼に関するP・F・DeckerおよびS・Floreenの報告があるのみで含Crマルエージングステンレス鋼に関してはまったく研究が行なわれていなかった。1963年初めに研究結果をもとにして特許を申請したがその後米国においても含Crマルエージング鋼の研究と開発が行なわれまた欧州でもマルエージング鋼の研究の一部として含Cr鋼が取上げられ、更に最近になってわが国においてもこの種研究が散見されるようになっている。

審 査 結 果 の 要 旨

1950年の初めの頃より、析出硬化型ステンレス鋼の研究が開始され強力耐食鋼としての基盤が確立された。他方1960年の初期より極低炭素Fe-Niマルテンサイト基質より金属間化合物を析出させた高強度、高靱性のいわゆるマルエーシング鋼が開発され、超高張力鋼の時代に入ってきた。しかし、当時マルエーシング鋼は耐食性については全く考慮されていない鋼種であった。そこで著者はマルエーシング鋼の特長とPHステンレス鋼の特長を融合させた強力耐食性の鋼種の開発研究に着手した。これは著者の新しい創意によるものであり、著者の研究はこの種の研究の流れの指導的役割を果たして今日に至っている。本論文は著者のこれらの研究の集大成であって、全篇10章よりなる。

第1章は諸論で、本研究の意義、目的などを明らかにしている。

第2章はマルエーシングステンレス鋼の基本組成について検討した結果である。すなわちPHステンレス鋼の強度水準を上げようとする、第1はマルテンサイト変態温度の点、第2はδフェライトの生成の点で制約を受ける。他方Fe-Niマルエーシング鋼を基礎としてステンレス鋼との調和をはかるため、これに対するCrの挙動を明らかにする必要がある。そのため各種元素について成分調整の影響を検討し、その結果Fe-Ni-Cr-Co系が基本組成として適切であることを見出し、今後の研究の基礎を定めた。

第3章では、前章で求めた基本組成に対して、析出硬化元素としてZr, Nb, Si, P, Ti, Mo, W, Be, Al, Vなどを添加して析出硬化現象を調べ、その結果CuとMoが最も有効であることを指摘している。

第4章では、前章で結論されたCu添加マルエーシングステンレス鋼の諸性質を測定した結果がのべられている。

第5章では、第3章で結論されたMo添加マルエーシングステンレス鋼の諸性質を測定した結果がのべられており、中でも12Cr-12Co-4Ni-5Moの合金が最も適切であることを明らかにした。

第6章では、前章で求められた基本組成に対して、C, N, P, Sなどの微量元素添加の影響を明らかにしている。

第7章では、前章で結論された基本組成に対して熱処理の詳細を追求し200Kg/mm²級の鋼が得られることを明らかにしている。

第8章では、前章で結論された200Kg/mm²級マルエーシングステンレス鋼の析出機構を解明し、Fe₃₆Cr₁₂Mo₁₀型χ相とFe₂Mo型ラーバス相の析出が強化の主因であることをの

べている。

第9章は前章までの研究結果をロケット材料などに実際に利用した応用研究をのべたものである。

第10章は総括である。

以上要するに本論文は、PHステンレス鋼とマルエージングステンレス鋼との融合をはかって耐食性高強度の新しい鋼種を開拓した研究であって、鉄鋼材料学に寄与する所少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。